

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-179540

(43)Date of publication of application : 06.08.1987

(51)Int.Cl. C08J 9/26
B01D 13/00
B01D 13/04
C08F255/00
C08F259/08

(21)Application number : 61-022347 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 04.02.1986 (72)Inventor : MIURA MORIKAZU
TOYOMOTO KAZUO

(54) NONADSORPTIVE HYDROPHILIC MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled hydrophilic membrane which excels in water permeability and retentivity and stain resistance and can be used continuously and repeatedly and can be easily handled, by graft-polymerizing a monomer having a neutral OH group with a porous membrane obtained from, e.g., a polyolefin.

CONSTITUTION: A graft-polymerizable monomer having at least one neutral OH group or a functional group as its precursor (e.g., allyl alcohol or vinyl acetate) is graft-polymerized with a hydrophobic porous membrane obtained from a polyolefin, an olefin/halogenated olefin copolymer, polyvinylidene fluoride or the like to obtain the titled hydrophilic membrane having a three-dimensional network structure and a neutral OH group content of 0.1W5 meq per g of the membrane and being in the form of a flat film, a tube, especially, a hollow yarn of an inside diameter of 0.1W10mm and a thickness of 0.05W5mm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-179540

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開
C 08 J 9/26	CES	8517-4F	昭和62年(1987)8月6日
B 01 D 13/00		B-8014-4D	
13/04		G-8314-4D	
C 08 F 255/00	MQC	6681-4J	審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)
259/00	MQJ	6681-4J	

⑮ 発明の名称 非吸着性親水性膜

⑯ 特 願 昭61-22347

⑰ 出 願 昭61(1986)2月4日

⑱ 発 明 者 三 浦 司 和 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 豊 本 和 雄 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 星 野 透

明 細 書

1. 発明の名称

非吸着性親水性膜

2. 特許請求の範囲

- (1) 基材膜の材質が、ポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体、又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ中性ヒドロキシル基含有率が、膜/グラム当たり0.1ないし5.0であり当量である平均孔径0.01 μ ～5 μ 、空孔率20ないし80%の非吸着性親水性膜。
- (2) 側鎖がビニルアルコールの単量体あるいは重合体、又はアクリルアルコールの単量体あるいは重合体である特許請求の範囲第1項記載の非吸着性親水性膜。
- (3) 膜の孔構造が実質的に三次元網目構造を有し、膜形状が内径0.1～1.0 μ 、厚み0.05～5 μ の中空糸状である特許請求の範囲第1項記載の非吸着性親水性膜。

- (4) 基材膜の材質がポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ、中性ヒドロキシル基含有率が、膜/グラム当たり0.1～5.0であり当量である平均孔径0.01～5 μ 、空孔率20～80%の非吸着性親水性膜の製造方法において、実質的に三次元網目構造を有する上記材質の多孔膜に、電解性放射線を照射させることにより、中性ヒドロキシル基を有するグラフト性モノマーをグラフトさせしめることを特徴とする非吸着性親水性膜の製造方法。
- (5) 中性ヒドロキシル基を有するグラフト性モノマーがアクリルアルコールである特許請求の範囲第4項記載の非吸着性親水性膜の製造方法。
- (6) 基材膜の材質がポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ、中性ヒドロキシル基含有率が、膜/グラム当たり

特開昭62-179540(2)

0.1~5ミリ当量である平均孔径.001~5μ、
孔径数20~80の非吸着性親水性膜の製造方法
において、実質的に三次元的構造を有する
上記材料の多孔質に、選択性透過膜を形成させ
ることにより、中性ヒドロキシル基前駆体を有
するグラフトモノマーをグラフトさせ、その
基前駆体を中性ヒドロキシル基へ誘導すること
を特徴とする非吸着性親水性膜の製造方法。

例) 中性ヒドロキシル基前駆体を有するグラフト
性モノマーが酢酸ビニルであり、粒前駆体の中性
ヒドロキシル基への誘導がエステル結合の加水
分解である特許請求の範囲第4項記載の非吸着
性親水性膜の製造方法。

3. 発明の詳細を説明

(産業上の利用分野)

本発明は、製薬工業特にかかる各種薬品よりなる
注射薬、糖液、パルス液、又は用水等の除菌、
除菌粒子除去に好適な親水性多孔質及びその製造
方法に関する。

膜バイオリアクターへの適用や、無菌化装置等へ
の応用等、飛躍的に適用分野が拡大した。尤
だし、前記の中空糸状膜はほとんどがポリオレフ
インの膜から成り立つており、本来親水性である
ので、実用に採用するには、あらかじめエチルア
ルコール等で一時的に膜を濡らしておく必要があり、
更にその途中で膜を乾燥させることは強力防
ぐ必要があり、かつ、透過中、懸濁成分の膜への
吸着の可能性もあり好ましくないものではなかつた。

実際は、膜材や注射液は比較的高価なために、
できるだけ材料のロスが少なく、かつ、取
扱いが簡便であることが必要で、そのためにも膜
が乾性状態でもそのまま直ちに使用できることが
必須条件となりつつある。

なか、このポリオレフィン製の中空糸状膜の他、
ポリビニルアルコール改質膜も上市されているが、
本来その有する機械的弱さの他に、一旦乾燥した
後機械的強度が更に弱くなり、繰返し安定して使
用することは事実上不可能で、輸液製品のファイ
ナルフィルター等にはほとんど使用されていない。

(従来の技術)

従来、製薬工業においては、その製造された各
種薬品より、菌又は微粒子を除去するに際し、多
くのミクロフィルターが使用されている。

それらのミクロフィルターには多くのタイプの
平膜(ディスク状)又はブローチ状のカートリッ
ジよりなる親水性膜が使用されてきた。この理由
は、それらの使用が大部分は1回限りの使用で得
とんどが廃棄されてしまい、所謂ディスポーズ
タイプの用途にしか適用されないものであつて、
繰返し使用するが、長期間連続又は断続的に使用
する用途では適用され得なかつた。この繰返し使
用又は長時間使用のために、最近、中空糸状のミ
クロフィルターが実用化されつつある。この中空
糸状マイクロフィルターは、その膜形状の利点の放
に、所謂クロスフローと呼ばれる平行流方式が可
能で、膜面への懸濁物(菌又は微粒子)の付着の
防止が可能で、かつ、逆流洗浄等により透過性能
を回復せしめることができる。

この中空糸マイクロフィルターの出現により、所

一方、ポリオレフィン中空糸状膜を化学修飾す
ることによつて親水化をはかる方法は数多く提案
されている。その具体例はポリオレフィンに無機
又は無機酸、クロルスルホン酸等によるスルホ
ン化、又はアクリル酸等をグラフトすることによ
りスルホン基又はカルボキシル基を導入する方法
である。この方法によれば、一つの親水化の目的
には到達し、一部の純水製造、その他イオン交換
等付加機能を与える目的には適している。

しかし、それらの膜で例えば、蛋白質、アミノ
酸、塩類等を加えた溶液を精製しようとする場合
には、透過液、汚液が膜への吸着、反応等のため
に実用することがしばしばであつた。このこと
のために、その優れた機械的性能にも拘わらず、味
味、注射薬等の精製には使用することが不可能で
あつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、製薬工業等の糖液、注射薬等の薬液
中より菌又は微粒子を除去精製するに際し、長時
間繰返し使用でき、かつ、実が乾燥状態のまま

特開昭62-179540(3)

直ちに使用可能であり、更に孔径が変動しない、極めて有用なマイクロフィルター膜を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

ここに本発明者は、上記課題を解決するマイクロフィルター膜を鋭意研究した結果、以下の手段により達成せられることが判つた。

すなわち、基材膜の材質がポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体、又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ中性ヒドロキシル基含有率が、膜ノグラム当たり0.1ないし1.5ミリ当量である平均孔径401〜5μm、空孔率20ないし50%の担体性親水性膜によつて、極めて効果的に課題が解決されることが判つた。

以下本発明について更に具体的に詳細に説明する。本発明においてグラフト処理される膜としては、ポリオレフィン、オレフィンとハロゲン化オレフィンとの共重合体、ポリフッ化ビニリデン等の膜

ル、プロピオン酸ビニル等のビニールエステル類が挙げられる。特に好ましいのは不飽和結合を有するアルコール類及びエノールエステル類である。例えばアリルアルコール等を担体親水性膜へグラフトすることにより、又、酢酸ビニル等をグラフトし、その後加水分解させることにより、所望とする中性水酸基を含む側鎖をもつ非吸水性親水性膜を得ることができる。しかも、このようにして得られたものについては2-ヒドロキシエチル-アクリレート等を用いた場合と異なり、エステル結合を有しないため、側鎖は化学的に極めて安定であり、酸、アルカリ等の条件下においても容易には化学変化を起さない。

かくして得られた側鎖中のヒドロキシル基は任意にその量を調節できるが、本発明の効果として、膜ノグラム当たり0.1ないし1.5ミリ当量、好ましくは0.1ないし1.0ミリ当量が必要である。

ここで、膜ノグラムとは、膜のかなりマクロ的な液量を基準にした値のことであり、例えば膜液量の一回、又は内部の一部だけを取り出した液量

水性多孔膜であることが必要で、これは基材膜として必要な機械的性質の保持に役立つ。

ここで、前記のポリオレフィン、オレフィンとハロゲン化オレフィンとの共重合体の具体例としては、ポリオレフィン樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン又は前記の2倍以上の重合体又はエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンの2種以上の重合体よりなる共重合体等、又はポリフッ化ビニリデン樹脂が採用される。

次に、これらの親水性膜にグラフトされるモノマーとしては、1個以上の中性ヒドロキシル基(アルコール性水酸基)あるいはその前駆体となる官能基を有し、かつ、グラフト可能でなくてはならない。具体的には、2-ヒドロキシエチル-アクリレート、2-ヒドロキシエチル-メタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸と多価アルコールのエステル類、及びアリルアルコール等の不飽和結合を有するアルコール類、及び酢酸ビニ

ルことでは無い。基材膜の優れた機械的性質を保持したまま親水性化処理されるには、できるだけ其の表面に優先的にグラフトされた液量が目的を達しやすい。したがつて、ここで言う基材膜ノグラムと言ふ意味は僅の全面にわたつて平均に均等に測定された値を示しており、全く均等の状態での重量を意味していない。

本発明に於いてグラフト処理された多孔膜は、平均孔径0.1μmないし5μmの範囲にある。ここで平均孔径とは、ASTM F314-70に記載されている方法で得られた値を指しており、通常エーフォードと呼ばれ、空孔率を算出して乾燥器と湿度器の空気透過流量を測定し、その比から求めるものである。

本発明における平均孔径の範囲は実用性上から設定されたものであり、これ以外の範囲では透過速度もしくはろ過精度効果等の面で不適当である。

次に、本発明によつて得られた多孔膜の空孔率はより少ない50%の範囲にある。ここで、空孔

特開昭62-179540(4)

置とは、あらかじめ固を水等の液体に浸漬し、その後乾燥して、その前後の重量変化から測定されたものである。多孔質が本発明の範囲以外では、それぞれ透過速度、機械的性質等の面で好ましくない。

本発明で得られた多孔質のベースとなる基材料の孔構造としては、種々の成形加工によつて得ることができる。具体的には、所謂延伸法や電子線照射硬化化学処理で作られたエッチング法等も適用可能であるが、孔構造としては、延伸法やエッチング法などにより得られた種孔構造の多孔質よりも、例えば特公昭39-37292号、特公昭40-957号 公報及び特公昭47-17460号公報に示されたスポンジ相分離法や混合抽出法などにより形成される三次元網目構造を有するものが好ましい。特に、特開昭55-131028号公報に示された構造体の製造技術が確立することによつて本発明の意義が明確化し、従来技術では得られない優れた性能を有する材料の製造方法を導くことができた。

グラフト重合させる前照射法があるが、同時照射法では多孔性基材へのモノマーのグラフト重合が進行すると同時に、グラフト重合に関与しないモノマーのみが基材重合し、多孔性基材の空孔を閉塞するという問題が生じるので、前照射法が好ましい。前照射法では、多孔性基材にモノマーを接触させる以前に基材にあらかじめ放射線を照射し、モノマーと接触させるまでの間マイナス10℃以下に保ち、50℃以下、好ましくは15℃〜50℃の低温でモノマーと接触させてグラフト重合を行なう。放射線を照射したのちに多孔性基材を低温保存しない場合は、生成ラジカルが急速に減衰し、反応(25℃)で30分経過するとその数は半分になる。更に、それと同時に生成ラジカルが急速の反応機構と反応し、目的物質の耐熱耐薬品性を損なうという欠陥を生じる。又、グラフト重合温度が60℃以上になると、グラフト重合に必ずからないモノマーの副反応重合物が生成し、多孔性基材の空孔を閉塞するとか、反応後の後処理工程では抽出されない副反応重合物が親水化の基にな

多孔性基材の形状は、平板状、チューブ状、中空糸状のいずれも適用可能であるが、本発明の目的として内径4/ないし10ミリ、壁厚0.05ないし0.3ミリなる形状を有する中空糸タイプのものが好ましい。

本発明の親水性質の基礎を基材にグラフトさせる方法には、化学処理法等の方法もあるが、最も有効的には電離性放射線を基材面に照射せしめる方法が最も良い。この方法では基材を化学的酸化せしめることが少ないこと、フリーの重合体が出来にくいこと及びかくして製造された多孔質は、無毒的、化学的にも優れており、用途性も良い。

用いられる電離性放射線は、α線、β線、γ線、加速電子線、X線などであるが、実用的には電子線又はγ線が好ましい。グラフト重合させる方法として、多孔性基材とモノマーの共存下に放射線を照射し、グラフト重合させる同時照射法と、多孔性基材のみにあらかじめ放射線を照射し、その後多孔性基材にモノマーを接触反応させてグラ

出してきて二次公害の原因となる、といつた問題が生じる。

以下、実施例により本発明の構成及び効果を具体的に述べるが、いずれも本発明を限定するものではない。

【実施例】

実施例1及び比較例1、2

酸粉砕機(ニブシムVN JLP) 22/重量部、ジブチルフェレート(DBP) 55/重量部、ポリプロピレン樹脂粉末(旭化成 ポリプロピレン-M 8J3/) 11/重量部の組成物をあらかじめ予備混合した後、30ミロ二軸押出機で内径0.7mm、厚み0.25mmの中空糸状に押し出した後、スリットリタロルメタン(フコセン VQ (商標名)) 中で60分間浸漬し DBP を抽出した後、更に温度60℃の苛性ソーダの多量浴液中に約20分浸漬して原料残量を殆ど除去したと、水洗、乾燥した。

かくして得られた多孔質に、電子線加速器(加圧電圧1.5MeV、電子線電流1mA)を用いて空気を排除下100kGyで照射した後、あらかじめ保存液

特開昭62-179540(6)

量を0.1以下にした除酸ビニル系気泡剤をグラフトさせた。

このグラフト剤を更に90℃の苛性ソーダ30%水溶液で24時間反応させ、平均孔径0.15μ、空孔率6.5%、ヒドロキシル基5.5ミリ当量/1グラム級の実施例6を得た。

比較のために、実施例と同じ条件下で押出、抽出された発泡剤ポリプロピレン中空膜を、特開昭56-57836号公報、実施例6)と同じような方法でメルホン化を行い、メルホン基0.5ミリ当量/1グラム級(平均孔径0.16μ、空孔率6.5%)の比較例1の膜を得た。

なお、実施例6において、DAP、酢酸セレンを抽出した後の発泡剤を比較例2の膜として以下の実験で検示した。

なお、ここで実施例6のヒドロキシル基、及び比較例6のメルホン基の定量は以下によった。

〔ヒドロキシル基の定量〕

アルカリ処理後の膜を十分に水洗、乾燥した後無水酢酸-ピリジン溶液(1:3容量比)を適量

に加え、密封容器中で60℃、2.5時間加熱する。冷却後水を加えて過剰の無水酢酸を完全に洗い、メタノールとフェニルアルコールの混合相蒸留を加え、無水酢酸アルカリを用いて滴定した。(メルホン基の定量)

メルホン化多孔膜を1N HCl水溶液に浸漬しH₂と化した後、水洗し、次に1N CaCl₂水溶液へ浸漬、遊離したHClを0.1N NaOH水溶液を用い、フェノールフタレインを指示薬として滴定した。

上記2種の膜の透過特性を調べた。

(以下空白)

第1表

	実施例1	比較例1	比較例2
初期含水率 ¹⁾ (g/wt. atm)	1.700	1.600	1.700
乾燥後の含水保持率 ²⁾ (%)	90	85	90
グロブカット率 ³⁾ (0.2μ)	100	100	100
レーザン透過率 ⁴⁾ (%)	100	85	97
孔径のpH変化	なし	あり	なし

1) 25℃、湿度760mmHgにて測定。

2) 100℃ 湿度90%で24時間乾燥後の重量比に対する初期含水率比。

3) グロブニウムフォームラテックス0.1μでの光透過率からの捕捉効率。

4) 1μmレーザン波の透過の原率に対する透過率。

第1表のデータは、本発明実施例の優れた発泡剤製造法の一環を示している。

実施例2.1及び比較例3

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(商品名アフロン COP) 35.2重量部、クロトリフルオロエチレンオリゴマー(商品名51フロイル #20) 33.4重量部、シリコンオイル(商品名SP-94) 6.5重量部、無水シリカ14.9重量部を予備混合後、実施例1と同様に押出後、クロトリフルオロエチレンオリゴマー、シリコンオイル、無水シリカを抽出し、実施例1と同じ操作で平均孔径0.16μ、空孔率6.5%、ヒドロキシル基含有量6.0ミリ当量/1グラム級なる実施例6を得た。

別に、実施例1における除酸ビニルの代わりにアクリルアルコールをグラフトさせ、2.5ミリ当量/1グラム級の実施例6(平均孔径0.16μ、空孔率6.5%)を得た。

前述二つの実施例6の透過特性は表2及び図1であつた。なお、参考のために、示されている改良ポリビニルアルコール膜(タレ SP-601)を比較例として示した。

特開昭62-179540(6)

使用でき、特にプラントに組み込んで連続使用できるもので、葉巻精製において、精製装置の取扱いが非常に簡単になり、省力化が図られた点で、その効果は大である。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 弁護士 星 野 浩

第 2 表

	実施例2	実施例3	比較例3
濾水速度 ($l/hr.m^2.atm$)	1,300	1,200	350
ろ過抵抗係数 (0.22μ)	100	100	99

なお、前記の実施例2、3の膜に1本のT-7
(ノロ菌モデル液を通して)ろ過速度、保持率を測定したところ、4 $l/hr.m^2$ ろ過した後、その保持率はそれぞれ70、65%であった。その後これを弱性ソーダ水溶液及び弱酸性液で洗浄後そのろ過速度を測定したところ、それぞれ100%、98%に回復した。

この事実、本発明は実際のろ過に当って繰返し使用できることを示すものである。

〔発明の効果〕

本発明の膜は、乾燥後の透水保持率が高く、使用中外部からの汚染が少いため、実際のろ過の末部ファイナルフィルターに用いた場合、繰返し